

優先権主張

出願国 ドイツ国

出願日 1972年2月22日
(P.2208/68.1)



特許願(A)

(特許法第38条をただし其の指定による特許出願)

昭和48年2月20日

特許庁長官 三宅 秀 大 殿

1. 発明の名称 ポリ(オキシメチレン)を基体とする熱可塑性成形組成物およびその製造法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨 2

3. 発明者

住所(居所) ドイツ国ナウロート、エルプゼナツケル、43

氏名 ギュンテル・ゼクストロ (ほか4名)

4. 特許出願人

住所(居所) ドイツ国フランクフルト、アム、マイン(寄地無し)

名称(氏名) ノアルフウエルケ、ヘキスト、ナクチエンゲゼルンヤノト、ゾルマルス、マイセル、ルナ、ユウス、ウント、ブリュニング

国籍 ドイツ国 代表者 ヘルベルト・ウィースネル
代表者 ハンス・ハインツ・ロイテル

5. 代理人

住所 東京都港区芝西久保明舟町15番地(虎の門電気ビル)

氏名 弁理士(403特許庁) 光 好 式 法 式 審 査 局
48 2.20
出願第二課
北 京

明 細 書

1. 発明の名称 ポリ(オキシメチレン)を基体とする熱可塑性成形組成物およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 実質的に

a) 99.999~80重量%の線状ポリ(オキシメチレン) — この線状ポリ(オキシメチレン)は、構造により、2~8個の断接した炭素原子をもつオキシアルキレン基を該ポリ(オキシメチレン)に対し0.1~20重量%含有する — と、

b) 0.001~20重量%のグラフト共重合体 — このグラフト共重合体は、

① 該グラフト共重合体に対し0.1~50重量%の、脂肪族にまたは芳香族に断接した炭素原子からなる、構造によりエーテル酸素原子を含む玉鎖とせして少くとも400の平均分子量(数平均)をもつプライマリー・ポリマーと、

(1)

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 48 97955

④公開日 昭48.(1973)1213

②特願昭 48-19821

②出願日 昭48.(1973)2.20

審査請求 未請求 (全10頁)

序内整理番号

⑤2日本分類

6714 45

26(1)D1

6714 45

26(6)B11

(2) 該グラフト共重合体に対し99.9~70重量%の、上記プライマリー・ポリマーにグラフトした玉鎖(この玉鎖はオキシメチレン基、および構造により断接した炭素原子をもつオキシアルキレン基よりなる)

とよりなる —

との混合物からなるポリ(オキシメチレン)を基体とする熱可塑性組成物。

(2) a) 99.999~80重量%の線状ポリ(オキシメチレン) — この線状ポリ(オキシメチレン)は、構造により、2~8個の断接した炭素原子をもつオキシアルキレン基を該ポリ(オキシメチレン)に対し0.1~20重量%含有する — と、

b) 0.001~20重量%のグラフト共重合体 — このグラフト共重合体は、

① 該グラフト共重合体に対し0.1~50重量%の、脂肪族にまたは芳香族に

(2)

結合した炭素原子からなる、場合によりエーテル酸素原子を含む主鎖ととして少くとも400の平均分子量(数平均)をもつプライマリー・ポリマーと、

- (2) 該グラフト共重合体に対し99.9~70重量%の、上記プライマリー・ポリマーにグラフトした側鎖(この側鎖はオキシメチレン基、および場合により炭素鎖に対し0.1~20重量%の、統計的に分布した、2~8個の置換した炭素原子をもつオキシアルキレン基よりなる)

とよりなる —

とを、それぞれ粉末または粒状の形において100℃以下の温度で溶融し、ついでこの溶融物を150~250℃の温度で硬化し、そして均質化することを特徴とする、ポリ(オキシメチレン)を基体とする熱可塑性成形組成物の製造法。

3 発明の詳細な説明

ポリアセタール(ポリオキシメチレン POM)

(3)

に、ポリ(オキシメチレン)溶解物に溶解しないかまたはほんの僅かしか溶解しない一定の有機の核発生化剤、例えばヒドロキシル基含有イミダゾール誘導体またはピラジン誘導体を混合すると、ポリ(オキシメチレン)の球晶の大きさが減少されるということも知られている(英特許第1193708号明細書参照)。

さらに、熱可塑性の結晶可能な高ポリマー、例えばオキシメチレンポリマーの結晶構造は、ポリマー溶解物の冷却に際して、該ポリマーのクリスタリフト融点(Kristallitschmelzpunkt)より上の温度で化学的に安定な核発生化剤により変性され得ることも知られている(米特許第3367926号明細書参照)。多数の種々な化合物とともに、またポリ(オキシメチレン)は一般に核発生化剤として挙げられているが、どの種類のポリ(オキシメチレン)がどの種類のオキシメチレンポリマーに対して核発生化剤として適するかについていかなる報告もない。

本発明の対象は、実質的に、

(5)

が結晶化に対し強いきわ立つた傾向をもつことは知られている。その溶解物の形成に足らない場合においてすでに球晶——大粒の球晶よりはるかに大きくして材料で著しい不透明度を与える——の迅速な発生が観察される。そのほかに結晶化工程の結果として、材料の内部および上面に多数の微細微的に小さな亀裂ならびに内部応力が生ずる。この亀裂および内部応力により成形体、例えば射出成形部品の機械的性質はポリ(オキシメチレン)により不利な影響を受ける。上述した欠点は、個々の球晶が大きくなればなるほどより強くきわ立つてくる。

さらに、高分子のポリ(オキシメチレン)へのタルクの添加および同時に有機材料中に無機核発生化剤を分配することにより、射出成形した成形部品の結晶構造を均一にし、そしてその球晶の構造から減少した球晶直径をもつ均質な構造に到達させ得ることが知られている(ドイツ特許出願公告第1247645号参照)。

さらに、ポリ(オキシメチレン)を、溶解前

(4)

- a) 99.999~80重量%の粒状ポリ(オキシメチレン) — この粒状ポリ(オキシメチレン)は、場合により、2~8個の置換した炭素原子(benachbarten kohlenstoffatom)をもつオキシアルキレン基を該ポリ(オキシメチレン)に対し0.1~20重量%含有する — と、

- b) 0.001~20重量%のグラフト共重合体 — このグラフト共重合体は、

- (1) 該グラフト共重合体に対し0.1~30重量%の、脂肪族的にまたは芳香族的に結合した炭素原子からなる、場合によりエーテル酸素原子を含む主鎖ととして少くとも400の平均分子量(数平均)をもつプライマリー・ポリマー(Primärpolymer)と、
(2) 該グラフト共重合体に対し99.9~70重量%の、上記プライマリー・ポリマーにグラフトした側鎖(この側鎖はオキシメチレン基、および場合により炭素鎖に対し0.1~20重量%の、統計的に分布した、2~

(6)

8個の隣接した炭素原子をもつオキシアルキレン基よりなる)

とよりなる——

との混合物からなるポリ(オキシメチレン)を基体とする熱可塑性組成物である。

さらに本発明の対象は、

- a) 92999~80重量%の環状ポリ(オキシメチレン)——この環状ポリ(オキシメチレン)は、場合により、2~8個の隣接した炭素原子をもつオキシアルキレン基を該ポリ(オキシメチレン)に対し0.1~2.0重量%含有する——と、

- b) 0.001~2.0重量%のグラフト共重合体——このグラフト共重合体は、

- (1) 該グラフト共重合体に対し0.1~3.0重量%の、脂肪族的にまたは芳香族的に結合した炭素原子からなる、場合によりエーテル炭素原子を含む主鎖とそして少なくとも400の平均分子量(数平均)をもつプライマリー・ポリマーと、

(7)

- b) グラフト共重合体が、トリオキサンと、側鎖にある、重合条件下で反応性の基および少なくとも400の平均分子量(数平均)をもつプライマリー・ポリマーと、そして場合により環状エーテルまたは環状アセタールとからの重合生成物である(以下POM Iと称する)

ことを特徴とする混合物が適する。

本発明の成形組成物としては、特に

- a) 92999~80重量%の

- (1) ホルムアルデヒドまたはトリオキサンのホモポリマー、あるいは

- (2) 929~80重量%のトリオキサンおよび0.1~2.0重量%の3~5個の環状成員をもつ環状エーテル、あるいは5~11個の環状成員をもつトリオキサンとは異なる環状アセタール、あるいは環状ポリアセタールからなる共重合体と、

- b) 0.001~2.0重量%のグラフト共重合体——このグラフト共重合体は、

- (1) 該グラフト共重合体に対し0.1~3.0重

(8)

特開昭48-97955(3)

- (2) 該グラフト共重合体に対し929~70重量%の、上記プライマリー・ポリマーにグラフトした側鎖(この側鎖はオキシメチレン基、および場合により該側鎖に対し0.1~2.0重量%の、統計的に分布した2~8個の隣接した炭素原子をもつオキシアルキレン基よりなる)

とよりなる——

とを、それぞれ粉末または粒状の形において100℃以下の温度で混合し、ついでこの混合物を150~250℃の温度で熔融し、そして均質化することを特徴とするポリ(オキシメチレン)を基体とする熱可塑性成形組成物の製造方法である。

とりわけ、

- a) 環状ポリ(オキシメチレン)が、ホルムアルデヒドまたはトリオキサンのホモポリマー、あるいはトリオキサンおよびトリオキサンと共重合可能な単官能の反応性化台物の共重合体であり(以下POM Iと称する)、そして

(8)

重量%の、脂肪族的にまたは芳香族的に結合した炭素原子からなる、場合によりエーテル炭素原子を含む主鎖とそして少なくとも400の平均分子量(数平均)をもつプライマリー・ポリマーと

- (2) 該グラフト共重合体に対し929~70重量%の、上記プライマリー・ポリマーにグラフトした側鎖(この側鎖はオキシメチレン基、および場合により該側鎖に対し0.1~2.0重量%の、統計的に分布した、2~8個の隣接した炭素原子をもつオキシアルキレン基よりなる)

とよりなる——

との混合物が特に適する。

本発明による成形組成物中のPOM Iの割合は、好適には929~90.0重量%であり、一方POM Iの割合は、好適には0.1~1.0重量%である。そして925~95.0重量%のPOM Iと0.5~5.0重量%のPOM Iとからなる成形組成物は特に性質を示す。

(9)

ホルムアルデヒドまたはトリオキサンのホモポリマーとは、そのヒドロキシル末端基が化学的に、例えばエステル化またはエーテル化により分解に対し安定化されているホルムアルデヒドホモポリマーまたはトリオキサンホモポリマーと称される。

トリオキサン共重合体の使用においては、トリオキサンに対するモノマーとして、とりわけ3〜5個の環状成員をもつ環状エーテル、好適にはエポキシド、および5〜11個の、好適には5〜8個の環状成員をもつ、トリオキサンとは異なる環状アセタール、特に2〜8個の、好適には2〜4個の酸素原子をもつ α 、 ω -ジオールの環状ホルマー（その酸素原子は2個の酸素原子の間隔において酸素原子により中断されることができ）、および環状ポリアセタールがそれぞれ全モノマー量に対して0.1〜2.0重量部、好適には0.5〜1.0重量部の量において用いられる。最善なもの、9.9〜9.5重量部のトリオキサンと1〜5重量部の上記した共

48

びポリ（1,4-ブタンジオールホルマー）が用いられる。

本発明で使用する環状ポリ（オキシメチレン）は0.1〜50g/10分、好適には1〜30g/10分のメルトインデックス値を示す。この値はDIN 53755に準い190℃の温度で2.16秒の所成において測定されたものである。

トリオキサン共重合体は、公知の方法で、カチオン性の作用ある触媒の存在において0〜100℃、好適には50〜90℃の温度でモノマーを重合させることにより製造される（例えばドイツ特許出願公告第1420283号参照）。この場合、触媒としては、プロトン酸、例えば過クロル酸、またはルイス酸、例えば四塩化スズ、五フッ化砒素、五フッ化磷および三フッ化砒素、ならびに縮合化合物および塩媒の化合物、例えば三フッ化砒素-エーテレート、トリエチルオキシニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルメチルヘキサフルオロホスフェート、およびアセチルパークロレートが使用される。

49

特開昭48-97955(4)

重合成分とからなる共重合体である。

環状エーテルとしては、例えばエチレンオキシド、スチレンオキシド、プロピレンオキシド、およびエピクロルヒドリンならびにフェニルグリシジルエーテルが挙げられる。環状アセタールとしては、例えばグリコールホルマー（1,3-ジオキサラン）、ブタンジオールホルマー（1,3-ジオキセパン）およびジグリコールホルマー（1,3,6-トリオキソカン）、ならびに4-クロルメチル-1,3-ジオキサランおよびヘキサジオールホルマー（1,3-ジオキソナン）が使用される。環状ポリアセタールとしては、前述した環状アセタールのホモポリマーまたはコポリマー、ならびに脂肪族または芳香族の α 、 ω -ジオールと β 脂肪族アルデヒドまたはケトアルデヒド、好適にはホルムアルデヒドからの環状重合生成物が好ましい。特に2〜8個、好適には2〜4個の酸素原子をもつ脂肪族 α 、 ω -ジオールのホルマーのホモポリマー、例えばポリ（1,3-ジオキサラン）およ

50

この重合は、臭化重合、酸触媒重合、あるいは形成重合で行われる。不安定な成分の除去に対しては、この共重合体に、第1アルコール末端基まで熱的または加水分解的な、制御された部分分解を受けさせるのが有利である（例えばドイツ特許出願公告第1445273号および第1445294号参照）。

本発明において使用するホルムアルデヒドまたはトリオキサンのホモポリマーは、同様に公知の方法で、モノマーの接重合により製造される（例えばドイツ特許出願公告第1037705号およびドイツ特許出願公告第1137215号参照）。

本発明の経路におけるグラフト共重合体とは、カチオン性の作用ある触媒または高エネルギーの放射線の使用下、個個にある、重合条件下で反応性の基をもつプライマリー・ポリマーの存在、そして場合により1つあるいはそれ以上の共重合成分の存在におけるトリオキサンの重合により得られる重合生成物と解される。共重合

成分としては、トリオキサンとの共重合体に対して上述したと同じモノマー物質あるいはポリマー物質が用いられる。

このグラフト共重合体の組成において、プライマリー・ポリマーの割合は一般に0.1~3.0重量部、好適には0.2~1.0重量部であるが、鎖端を形成するトリオキサンの割合は99.9~7.0重量部、好適には99.8~9.0重量部である。必要の場合に使用する共重合成分の量はトリオキサンと共重合体から形成されるグラフトした鎖端に対して0.1~2.0重量部、好適には0.2~1.0重量部である。

鎖端にある、反応性の基をもつプライマリー・ポリマーとは、その鎖端にある反応性の基が重合条件下で活性のポリ(オキシメチレン)鎖末端と反応し、そしてプライマリー・ポリマーとポリ(オキシメチレン)の結合が可能であるようなポリマーと解される。プライマリー・ポリマーの鎖の長さ(重合度)は重合条件下でもポリマーの加工の条件下でも実質的に変わらない

09

低い分子重のために溶解したトリオキサンに僅かに溶解するかまたは溶解しないポリマーは、このものを先ず不活性溶剤に溶解し、そして溶解した形で溶解したトリオキサンに添加することが必要である。

プライマリー・ポリマーとしては、とりわけ次に述べる高分子物質が使用される。

(1) ポリ(ビニルエーテル)、好適にはその鎖端にあるエーテル基中に1~4個の炭素原子をもつポリ(ビニルエーテル)、例えばポリ(ビニルメチレンエーテル、ポリ(ビニルエーテル)、ポリ(ビニルイソブチルエーテル)；

(2) ポリ(ビニルアセタール)、例えばポリ(ビニルホルマール)、ポリ(ビニルプロピオナール)、ポリ(ビニルブテラール)；

(3) ポリ(ビニルエステル)、好適にはその鎖端にあるアルキルカルボキシ基中に2~5個の炭素原子をもつポリ(ビニルエステル)、例えばポリ(ビニルアセテート)、ポリ(ビニル

09

特開昭48-97955(5)

ままになつていゝべきである。鎖端にある、反応性の基は例えばカルボン酸、カルボン酸エステル基、無水物基、ヒドロキシル基、エーテル基、アセタール基、エポキシド基、オキサシクロブタン基、あるいはラクトン基である。

このプライマリー・ポリマーは、線状の、分岐した、あるいは弱く網状化した構造をもち、そして溶解トリオキサンに、または不活性の有機溶剤、好適には場合によりハロゲン化あるいはニトロ化した炭化水素、例えばヘキサン、シクロヘキサン、塩化メチレン、またはニトロベンゼンに可溶である。プライマリー・ポリマーの分子重は少くとも400、好適には3000~50000である。下の分子重の限界は、減少する分子重とともに低くなるポリマー分子あたりのグラフト反応の数およびそれと共に低くなるグラフト共重合体の核端生化学作用により制限され、一方上の限界は増大する分子重とともに一般に低くなるポリマーの溶解性により制限される。その化学的構造および/またはその

09

ルプロピオネート)、ポリ(ビニルブチレート)；

(4) ポリ(アクリル酸エステル)、好適には鎖端にあるアルコキシカルボニル基中に2~5個の炭素原子をもつポリ(アクリル酸エステル)、例えばポリ(アクリル酸メチルエステル)、ポリ(アクリル酸エチルエステル)、ポリ(アクリル酸プロピルエステル)；

(5) ポリ(メタクリル酸エステル)、好適には鎖端にあるアルコキシカルボニル基中に2~5個の炭素原子をもつポリ(メタクリル酸エステル)、例えばポリ(メタクリル酸メチルエステル)、ポリ(メタクリル酸エチルエステル)；

(6) ポリ(アクリル酸)およびポリ(メタクリル酸)；

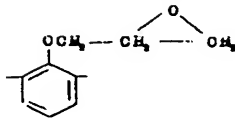
(7) ポリ(ビニルアルコール)；

(8) ポリ(ビニレンカーボネート)；

(9) エポキシ樹脂、例えばエピクロルヒドリンと2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンからなる縮合物、好適には約0.01~0.6モル/100gのエポキシ当量をもつ縮

物質；

(9) フェノール類、例えば次の式



で扱われる反復する単位をもつエポキシ化したノボラフト、好適には約0.1~0.6モル/100gのエポキシ当量をもつノボラフト；

(10) エポキシ化したポリ(1,4-ブタジエン)およびエポキシ化したポリ(1,4-イソプレン)、好適には約0.1~1モル/100gのエポキシ当量をもつもの；

(11) エーテル化した、あるいはエステル化したセルロース（例えばドイツ特許出願公開第1745698号およびドイツ特許出願公告第1668062号参照）。

そして(2)、(3)、および(4)の種類のプライマリー・ポリマーを使用すると、特に良い結果が得られる。

には15~50℃で十分に相互に混合し、ついで溶媒状において均質化する。この均質化は、任意の混合容器、例えばローラー、カレンダー、混合物、あるいは押出機で上記成分のクリスタリット融点より上の温度、すなわち150~250℃、好適には170~200℃で行われる。この均質化ののち、混合物をなめぬ状態、あるいはすでに冷くなった状態で、すなわちなお可塑体の形で、あるいはすでに固体の形で、切分、例えば粒状化、細片化、あるいは粉末化する。好適には、この可塑性の域を170~250℃の温度で粒状化するか、あるいは空気浴または水浴により冷却し、ついで粒状化する。

POM Iは原則的にはPOM Iと同様に製造されるが、混合混合物中にはトリオキサンおよび場合により共重合成分の他に、追加的なプライマリー・ポリマーが溶解した状態または分散した状態で存在する。事情によつては、また不活性溶剤、例えばシクロヘキサンの存在において操

特開昭48-97955(6)

POM Iの核発生化作用はプライマリー・ポリマーの種類および量、およびPOM Iに対するそれぞれの製造条件にしたがつて異なる。POM Iは、一般に、添加したPOM Iの量が大になり、そしてPOM Iにおけるプライマリー・ポリマーの割合、分子量、およびグラフトの密度が大になるにつれて、ますます強く核発生化される。分散した細状の、あるいは細く粒状化した、しかし重合条件下で広く可溶性のプライマリー・ポリマーの使用は、一般に粒状のプライマリー・ポリマーの使用よりもより有利な核発生化効果を導く。

グラフト共重合体のメルトインデックス値は0~50g/10分、好適には0.3~3.0g/10分であり、この値の測定はPOM Iについて上述した方法に一致する。

本発明による形成物の製造に対しては、上記成分を、好適には熱的分解および酸化的分解に対する安定剤の存在において、それぞれ粉末の形または粒状の形で100℃以下の温度、好適

作することができる。

さらにプライマリー・ポリマーとポリ(オキシメチレン)を、場合により両成分の1つまたは両方を溶解する不活性の液体の助けをかりて、相互に混合し、そして9℃と100℃の間の温度、好適には50℃と90℃の間の温度で、カチオン性の作用ある触媒の存在において相互に反応させることにより、オキシメチレンホモポリマーあるいはオキシメチレンコポリマー中に本発明にしたがい使用すべきプライマリー・ポリマーの引入れを達成することが可能である（例えば英商特許明細書第1213038号参照）。不安定な成分の除去をいしはとドロキシル末端基の化学的な安定化はPOM Iについて記述したと同様にして行われる。

上述した種類のグラフト共重合体の存在により、球晶の減少において説明され、そして本発明による成形組成物から製造される成形体の機械的性質の改良を生じさせる本発明による成形組成物の核発生化が明らかに生ずる。例えば炭

性されない粒状ポリ(オキシメナレン)に対する用球速度の増加が観察される(後記第2表参照)。核発生化の他の効果は、加工速度の上昇を可能にする結晶速度の増加である。この迅速な加工可能性は射出成形における短かい周期および射出成形した製品の狭い許容公差において認められる。

粒状ポリ(オキシメナレン)に対する核発生化剤としての本発明による上述した種類のグラフト共重合体の使用は、例えば核発生化剤として通ずる自然に存在する塩物の場合にも必要であるような生成物の特別な増製を必要とすることなく、同様な品質をもつグラフト共重合体を生成することができるということにより特に有利である。

本発明による成形組成物の2つの成分は、酸、酸素および元素の影響に対する安定化のために安定剤と混合し、ついで粒状において均質化されることができる。熱安定剤としては、例えばポリアミド、多環性カルボン酸アミド、ア

23

a) POM I の製造は酸媒として三フッ化硼素の使用のもとに上記した刊行物の記載に一致して行われる。

b) POM II の製造は次のようにして行われる。
まず酸素雰囲気のもとで60~110℃の温度においてトリオキサン、エチレンオキシドまたはジオキソランおよびプライマリー・ポリマーからなる均質な混合物を製造する。プライマリー・ポリマーの溶解性にしたがって、約1分間~約12時間の研破ならびに攪拌または混練により溶解状態が形成される。

この混合物の各100gを溶媒のもとで前記溶媒中に0.8gの厚さに充填し、そして溶媒中で70℃の温度にする。溶媒としてシクロヘキサン中に三フッ化硼素-ジ-ローブチルエーテル(容重比1:20)の溶液0.2~4.0gの添加後、この容器を振盪する。2,3秒ないし約10分の後、混合物は凝固するので、これを70℃で30分保持する。

このようにして得たポリマーを0℃に冷却し、

24

特開昭48-97955(7)

ミジン、ヒドラジン酸素およびポリ(ヒ-ピニルラクタム)が適し、酸化触媒剤としては、フェノール、特にビスフェノール、および芳香族アミンが適し、そして光触媒剤としては4-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体およびベンゾトリアゾール誘導体を使用され、この場合これら安定剤は全混合物に対して総計で0.1~10重量部、好適には0.5~5重量部の量において用いられる。

本発明による成形組成物は、機械的に、例えば切断または粉碎により粒状物、切片、薄片、または粉末にされる。このものは熱可塑性で、例えば射出成形または押出成形により成形体例えば棒、細長い棒、板、フィルム、管、管に加工されることができる。このものは、とりわけ他の加工なしに使用することのできる寸法安定性のそして大きさの正確な成形部品を製造するための工業的材料として適する。

出発ポリマーである「POM I」および「POM II」の製造

25

そして直ちに微細な粉末に粉砕する。このものを、酸素のもとでオートクレーブ中で50ナポリマー/1000g溶媒の濃度で、メタノール水およびトリエチルアミン(容重比66:34:0.1)からなる溶液の中において150℃で80分間分解処理する。ついでアセトンでこの混合物を十分に洗浄し、そしてメタノール中で70℃で乾燥する。

本発明にしたがって使用するポリマーを第1表にまとめて例示する。

表 1

ポリマー	トリオキサン	モノマー	組成 (重量%)	マルチインデックス (分/10分)
POM I/1	98	2 AU	-	9.0
/2	100	-	-	10.5
POM II/1	95.5	2 DU	2.5 ポリ (ビニルアセテート), MG = 80000	1.2
/2	95.5	2 DU	2.5 ポリ (ビニルブチレート), MG = 70000	10.3
/3	97.5	2 DU	0.5 セルローストリアセテート, MG = 120000	10.1
/4	95.5	2 DU	2.5 セルローストリアセテート, MG = 120000	4.5
/5	93.0	2 DU	5.0 セルローストリアセテート, MG = 120000	2.6
/6	95.5	2 DU	2.5 ポリ (ビニルブチレート), MG = 4000	0.8
/7	95.5	2 DU	2.5 エポキシ樹脂 A ¹⁾ MG > 400	< 0.1
/8	95.5	2 DU	2.5 エポキシ樹脂 B ²⁾ MG > 400	< 0.1
/9	95.5	2 DU	2.5 エチルセルロース, MG = 150000	2.7
/10	95.5	2 DU	2.5 ポリ (ビニルメチルエーテル), MG = 20000	4.5
/11	95.5	2 DU	2.5 ノボラック ³⁾ MG > 400	< 0.1

(27)

(注)

DU = 1,3-ジオキサラン

AU = エチレンオキシド

MG = 分子重 (数平均)

- 2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) - プロパンとエピクロルヒドリンとからの反応生成物; 100%の樹脂は0.10モルのエポキシド基と0.34モルのヒドロキシル基を含む。
- 2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) - プロパンとエピクロルヒドリンとからの反応生成物; 100%の樹脂は0.025モルのエポキシド基と0.40モルのヒドロキシル基を含む。
- フェノールと、エポキシ化したフェノール性ヒドロキシル基とをもつホルムアルデヒドとからの反応生成物; 100%の樹脂は0.63モルのエポキシド基を含む。

例

粉末状または粒状の POM I および POM II を、

ポリマーの全量に対してそれぞれ0.1重量%のジシアンジアミドおよび0.5重量%のビス (2-ヒドロキシ-3-オキソブチル-5-メチルフェニル) - メタンの同時混入のもとで、望んで相互に混合する。粒状物の使用の場合には、安定剤を前以て加えるのが好適である。

このようにして得た混合物をスクリーン押出機中で200℃において均質化し、ついで望んで冷却、粒状化する。押出機のシリンダー中の滞留時間は4分である。

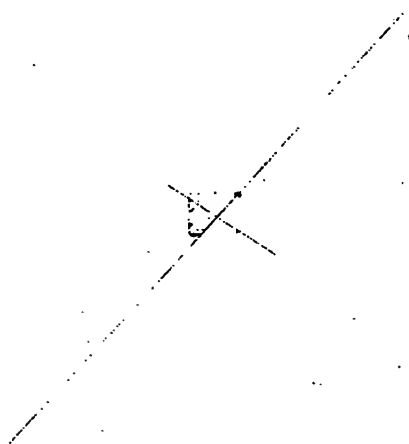
2枚のガラス板の間で180℃において溶解し、ついで大気圧下150℃で結晶化させることにより、上記の粒状化した成形組成物から10ミクロンの厚さをもつフィルムを製造し、試験機で調べるというようにして上記の得られた生成物について試験を測定する。

その他に、上記の得られた成形組成物から190℃の成形温度でプレスして4mmの厚さの板をつくり、ついで加圧下で25℃に冷却する。この板をVDE 0302 (荷重時間10秒) によ

る用球形成の試みに説明する。

本発明による成形用収物からの成形体の球状およびせき状性質は第2表から知られる。

比較のために、発光生しなかつたポリ(オキシメチレン)の相対するデータも示す。



第 2 表

例	POM I (収率%)	POM II (収率%)	球状の大きさ (ミクロン)	用球形成 (kg/cm^2)
1	100 1/1 収率物	-	500	1435
2	100 1/2 "	-	250	1680
3	98 1/1 "	2 1/1 収率	90	1465
4	98 1/1 "	2 1/2 "	110	1460
5	98 1/1 "	2 1/3 "	70	1465
6	98 1/1 "	2 1/4 "	55	1475
7	98 1/1 "	2 1/5 "	10	1510
8	99 1/1 "	2 1/6 収率物	60	1470
9	98 1/1 "	2 1/6 "	40	1475
10	95 1/1 "	2 1/6 "	25	1505
11	99.9 1/1 "	0.1 1/7 "	50	1470
12	99 1/1 "	1 1/7 "	10	1510
13	98 1/1 "	2 1/7 "	6	1515
14	98 1/1 "	2 1/8 "	15	1510
15	98 1/1 "	2 1/9 "	40	1490
16	98 1/1 "	2 1/10 "	90	1480
17	99.99 1/1 収率	0.01 1/11 "	70	1460
18	99.9 1/1 "	0.1 1/11 "	40	1480
19	99 1/1 "	1 1/11 "	12	1515
20	98 1/2 収率物	2 1/4 収率	40	1725

(31)

6 添附書類の目録

特開 48-97955(10)

明 細 書	1 通
図 面	1 通
委 任 状	1 通
優先権証明書	1 通
願 書 副 本	1 通

7 前記以外の発明者

住 所 ドイツ国ランゲンハイム/タウヌス、ゲム・ドムヘルンウー
ルト、5

氏 名 カルル ハイニン・フルク

住 所 ドイツ国マインツ、トーマス・マン・ストラーセ、3

氏 名 ルドルフ・ケルン

住 所 ドイツ国フランクフルト/マイン、エストラッヒエル・
ウエーク、29

氏 名 ハイニンツ・シュミット

住 所 ドイツ国フランクフルト/マイン、ブツツニツケルウエーク、29

氏 名 エルンスト・ウォルゲルス

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.